

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143479

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.CI.

C07B 31/00

(21)Application number : 06-286342

(71)Applicant : DOW CHEM CO:THE

(22)Date of filing : 21.11.1994

(72)Inventor : EBERHARD L DOREHAA  
PEREIRA CELIO LUME  
BARBARA BOEHAIMER

## (54) HYDROGENATION TREATMENT OF OLEFINIC COMPOUND AND ORGANIC FEEDSTOCK CONTAINING HALOGEN COMPONENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for carrying out the hydrogenation of an organic feed stock containing a thermally unstable compound and a halogen component while minimizing the thermal degradation and polymerization of the thermally unstable compound and stabilizing the activities of a hydrogenation treatment catalyst.

CONSTITUTION: This method for carrying out the hydrogenation of an organic feed stock containing a thermally unstable compound and a halogen component comprises following steps: (a) a step for bringing an organic stream including the thermally unstable compound and the halogen component, and a recycle stream of a gas containing a hydrogen halide compound into contact with a hydrogenation catalyst in a hydrogenation reaction zone; (b) a step for condensing an effluent formed from the hydrogenation reaction zone to produce a gas stream comprising the hydrogen and the hydrogen halide compound, and a liquid stream comprising a hydrocarbon- based compound; (c) a step for recycling the gas stream comprising the hydrogen and the hydrogen halide compound recovered at the step (b) to the hydrogenation reaction zone of the step (a); and (d) a step for recovering a stream comprising the hydrocarbon and having a low halogen component content.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

8-143479

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Are the technique of carrying out the hydrogen treating of the organic feedstock which contains an unstable compound and a halogen component thermally, and the pyrolysis of an unstable compound is made into the minimum thermally [the above]. It is carried out, stabilizing the activity of a hydrogen-treating catalyst. the aforementioned technique (a) The aforementioned organic stream which contains an unstable compound and a halogen component thermally, And are contacting the recycling stream of the gas containing hydrogen and a hydrogen-halide compound to a hydrogenation catalyst in a hydrogenation reaction zone, and the hydrogen content of the aforementioned organic stream is made to increase. A part of effluent [at least] which is performed by the hydrogenation reaction condition which produces a hydrogen-halide compound and which was produced from the (b) aforementioned hydrogenation reaction zone is made to condense. The liquid stream containing the gas stream containing hydrogen and a hydrogen-halide compound and a hydrocarbon system compound is manufactured, (c) A part of aforementioned gas stream [at least] containing the hydrogen and the hydrogen-halide compound which were collected at the process (b) is recycled in the hydrogenation reaction zone in a process (a). And the technique of including the process of collecting [the streams with the low content of a halogen component] \*\*, including (d) hydrocarbon system compound.

[Claim 2] Technique according to claim 1 containing the compound with which the aforementioned organic feedstock has 1-20 carbon atoms per molecule.

[Claim 3] Technique according to claim 1 the aforementioned organic feedstock contains an unstable component in the type of an olefin or a hetero atom compound thermally.

[Claim 4] Technique according to claim 1 the aforementioned organic feed contains chlorine, a fluorine, a bromine, or iodine.

[Claim 5] Technique according to claim 1 the aforementioned gas recycling stream containing hydrogen and a hydrogen halide contains 2-60 mol % of a hydrogen halide.

[Claim 6] The technique according to claim 5 of existing in amount sufficient in order that the aforementioned hydrogen halide may make the pyrolysis of an unstable compound the minimum thermally [the above] at least.

[Claim 7] the support top of the inorganic-acid ghost of thermal resistance [hydrogenation catalyst / aforementioned] — the — the technique according to claim 1 containing VIII group metal

[Claim 8] Technique according to claim 1 the aforementioned hydrogenation catalyst contains palladium and an alumina.

[Claim 9] Temperature, the pressure of 0.7MPa gage - 12.4MPa gage, and 33.7Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> - 25,274Nm<sup>3</sup> / m<sup>3</sup> whose aforementioned hydrogenation reaction zone is 10 degrees C - 454 degrees C Technique according to claim 1 op rated by the hydrogenation reaction condition containing a hydrogen circulation velocity and the recycling speed of 5 - 200% of the weight of the hydrogen-halide recycling on the basis of the feedstock to the aforementioned hydrogenation reaction zone.

[Claim 10] Technique according to claim 1 containing the by product produced from a manufacture of the fractionating-tower bottom; vinyl chloride monomer of allyl-compound chloride, ethylene dichloride, a trichloroethylene, epichlorohydrin, or a pel chloroethylene, the used dielectric fluid containing a polychlorinated biphenyl, halogenation benzene, a carbon tetrachloride, 1 and 1, 1-trichloroethane, halogenation alcohol, the halogenation ether, chlorofluorocarbon, or those mixture.

[Claim 11] The technique according to claim 1 of including further the process which collects hydrogen chlorides from a part of gas stream of the process (b) which is not recycled at a process (c) in the type of an acid anhydride.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001] The technical field to which this invention relates is the inversion of the organic feed which contains an unstable compound and a halogen component thermally for manufacturing the hydrocarbon system compound which has the concentration to which the halogen fraction decreased.

[0002] Inversion of the ecrisis and by product which come out by petroleum, chemistry, and the petrochemical industry, or the need of processing always exists. These by products originate in a detail more at chlorination of the oil fin in a manufacture of epichlorohydrin, a propylene oxide, and a vinyl chloride monomer. In such a stream, although it is common that it is a halogenation alkane as for the dominant kind, a polymerization is carried out between manipulations, or an unstable compound exists thermally [ the reactant higher kind which may be disassembled in some cases, for example, an olefin, and others ], and this brings a reactor and the related plugging of piping. This polymerization or decomposition process is formation and the main devices in which the inactivation nature of an inversion catalyst is brought as a result of a coal property sediment. The prior art currently used in order to process the ecrisis stream containing a halogen component, an olefin, and other hetero atom compounds often had an environment top problem, became illegal, and, generally was always expensive. The significance on the environment over processing and recycling of a chlorination organic compound increased, and when it stopped being a request, the need of converting these products increased it. So, this contractor is going to find out the technique which can be used in order to offer the hydrocarbon system stream which has the concentration which the halogen in which such a feedstock is converted, and it is used, or is recycled, and deals reduced. In addition to the problem of the pollution with potential them, the technique used before cannot collect the valuable hydrocarbon system matter and the halogenated compounds to produce including combustion and abandonment.

[0003] this invention offers the technique of carrying out the hydrogen treating of the organic feedstock which contains an unstable compound and a halogen component thermally, and the aforementioned technique offers the hydrocarbon system stream and halogenation compound stream which have the reduced halogen of concentration by means to contact the gas recycling stream containing organic feed, hydrogen, and a hydrogen halide to a hydrogenation catalyst in a hydrogenation reaction zone and which were hydrogenated. The effluent obtained from the hydrogenation zone is separated so that the recycling stream containing a hydrogen-halide compound may be produced. In a manipulation plant, a polymerization-ized olefin and the decomposed generation of a compound can be reduced, the Cork generation on a hydrogenation catalyst or deposition of a coal property object can be reduced, longer operation time can be attained, and the important element of the technique which improved is 1. The higher inversion per pass can be attained. The by product or ecrisis which is not desirable is converted, and this solves a potential pollution problem at the same time the valuable product containing the hydrocarbon system compound and hydrogen-halide compound which were hydrogenated arises in addition to the advantage on these operations. By suppressing or reducing a radical polymerization reaction, especially recycling of halogenated compound hydrogen acts as a heat sink, and suppresses the increase in temperature of the reactor produced by generation of heat. The both bring a more stable catalyst performance.

[0004] 1 of this invention While the fundamental mode of \*\* carries out the hydrogen treating of the organic stream which contains an unstable compound and a halogen component thermally The pyrolysis of an unstable compound can be thermally made into the minimum, and it can be characterized by the method of stabilizing the activity of a hydrogenation catalyst. In the reaction condition which the technique makes increase the hydrogen content of the following process:(a) organic feedstock, and produces a hydrogen-halide compound The gas recycling stream containing the organic stream, the hydrogen, and the hydrogen-halide compound which contain an unstable compound and a halogen component thermally is set in a hydrogenation catalyst and a hydrogenation reaction zone. It is mad t contact.; (b) So that the liquid stream containing the gas stream and hydrocarbon system compound containing hydrogen and a hydrogen-halide compound may be produced At least 1 of the effluent produced from a hydrogenation reaction zone A fraction is made to condense.; (c) Process (b) It sets. At least 1 of the gas stream containing the hydrogen and the hydrogen-halide compound which were collected The hydrogenation reaction zone in a process (a) is made to recycle a fraction.; And (d) A hydrocarbon system compound is included. And it includes collecting the str arms which have the halogen component of the reduced content. The further desirable process is a process (c). 1 of the gas stream which is not recycled by setting It includes collecting the hydrogen halides in an acid-anhydride stream from a fraction.

[0005] All they are indicated below in these arguments [ each ] of the following this invention including other further details [ like a desirable feedstock, a hydrogenation catalyst, and a service condition ] whose modes of other of this invention are.

[0006] this invention offers the unif d chniq which improv d for making pyrolysis and th polymerization of an unstable compound into the minimum thermally, and carrying out the hydrogen treating of the organic and feedstock which contains an unstable compound and a halogen component thermally whil stabilizing the activity of a hydrogen-treating catalyst by that caus . Th n ed of the techniqu the technique into which the organic stock containing a halogen component can be mad to convert, and such a str am that contains an unstable compound still thermally especially ar processible is stabiliz d and ext ned. By this invention, if the hydrogen-halide c mpound was recycled by the hydrogenation reaction zone, also unexpectedly, it was discovered that the technique which improved highly is attained. Many of halogenation organic compounds which contain an unstable compound thermally may serve as a feed str am in the technique of this inv ntion. The example of the organic stream containing th

suitable halogenation organic compound or processing by the technique of this invention is a dielectric fluid, a hydraulic medium oil, a heat transfer fluid, a used lubricating oil, used cutting oil, a used solvent, a halogenated d-hydrocarbon system by product, and a polychlorinated biphenyl (PCB). The year the product produced from the polluted oil, the halogenated ecrisis, a vinyl chloride monomer, a propylene oxide, allyl-compound chlorid, epichlorohydrin, other halogenation intermediate fields, and the manufacturer of a final product, a petrochemical by product, and the industrial waste. It is 2 in the location of specialization often. The halogenation organic stream beyond a standard exists and needs the further processing. A halogenation organic compound can also contain hydrogen and, so, is called hydrocarbon system compound.

[0007] The technique of this invention is most advantageously used, when [which has notably the inclination which carries out a polymerization when a feedstock raises to an elevated temperature, or generates the sediment of cork or a coal property object] an unstable compound is included thermally. Before, thermally, the reaction by the unstable compound for which it does not ask gave the great distress to the attempt which processes such a stream, in order to cause the problem on operation in an operation plant. Although restricting does not mean, when an unstable compound is an elevated temperature thermally [a feedstock], it is believed by making a hydrogen-halide compound exist that the problem on former operation is prevented.

[0008] By this invention, halogenation organic feed contains the precursor of the water desirable and more nearly little than 500 ppm on weight criteria, or water. The example of the precursor of water is the oxygenated compound, and it is converted into a hydrogenation compound and water when exposed to hydrogenation conditions. 1 of this invention In the desirable mode of \*\*, the obtained hydrogen halides are conveniently collected as an anhydrous hydrogen-halide stream. The vocabulary "the acid-anhydride hydrogen containing a hydrogen halide" when used here is 50 ppm at weight criteria. A meaning called the stream which has little water is included.

[0009] The fractionating-tower bottom produced from a manufacture of the fractionating-tower bottom ethylene dichloride which produces a desirable feedstock from a manufacture of allyl-compound chloride, The fractionating-tower bottom produced from a manufacture of the by product produced from a manufacture of a vinyl chloride monomer, a trichloroethylene, or a poly chloroethylene, Polychlorinated biphenyl (PCB) The included used dielectric fluid or the used solvent of halogenation benzene, The rectification bottom produced from the refining column in a manufacture of epichlorohydrin, a carbon tetrachloride, 1 and 1, 1-trichloroethane, halogenation alcohol, the halogenation ether, chlorofluorocarbon, or those mixture are included.

[0010] The halogenation organic compound considered as a feedstock in this invention may contain chlorine, a bromine, a fluorine, or iodine. A desirable halogenated compound contains chlorine or a fluorine. Furthermore, a halogenation organic compound is 1 preferably. 1-20 carbon atoms per molecule are included.

[0011] the hydrogen in which the feedstock containing a halogenation organic compound contains a hydrogen halide by this invention -- it is introduced into a catalytic-hydrogenation zone as mixture with a rich gaseous recycling stream and the recycling stream which contains an unreacted halogenation organic compound arbitrarily. The catalytic-hydrogenation zone is maintained by hydrogenation conditions, including a hydrogenation catalyst. This catalytic-hydrogenation zone may contain the fixed bed, an ebullating bed, or a fluid catalyst floor. Furthermore, a hydrogenation reaction zone may consist of a multiplex catalyst bed operated on condition that various. This reaction zone is maintained by the conditions chosen so that the halogenation organic compound introduced there might be dehalogenation-ized preferably. A catalytic-hydrogenation zone is atmospheric pressure - 2000psig (13.8MPa gage) preferably. Under pressurization, they are 100psigs (0.7MPa gage) - about 1800 psigs (12.4MPa gage) more preferably. It is maintained under a pressure. It is 50 degrees F (10\*\*) - 850 \*\*F (454\*\*) which were chosen by such a reaction reducing or removing pertinently the concentration of the halogenation organic compound contained in a mixed feed stream so that desired dehalogenation-ized inversion might be performed, in order to make the hydrogen content of a stream increase as a result. It is carried out with the maximum degree of catalyst floor temperature of a domain. By this invention, desired hydrogenation inversion includes for example, dehalogenation-izing and hydro cracking. Furthermore, the effluent produced from the hydrogenation zone does not contain an unstable compound in essence thermally [the olefinic compound in which is detrimental to all other further manipulation processes, and it deals preferably, or others]. the further desirable service condition -- the liquid time space velocity of the domain of 0.05hr<sup>-1</sup>-20hr<sup>-1</sup>, and 200 Standard foot<sup>3</sup>/barrel (SCFB) (33.7 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) - the hydrogen circulation velocity of 200 SCFB (33.7 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) - 100,000SCFB (16,850Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) is included preferably 150,000 SCFB (25,274Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

[0012] When used by this invention, it means widely that the vocabulary a "hydrogen treating" or "hydrogenation" includes the reaction to which an organic reagent makes hydrogen content increase regardless of whether hydrogen content shall be attained by any between the saturation of an olefin, the saturation of a diolefins, desulfurization, a denitration, or dehalogenation-izing.

[0013] the above-mentioned service condition -- in order [in addition,] to attain the unexpected result referred to as making disassembly of an unstable compound into the minimum thermally [the polymerization of the olefinic compound contained in a fresh feedstock, or others] in this invention -- hydrogen -- it is important that a hydrogen halide is recycled with the recycling stream of a rich gas the content of the hydrogen halide recycled by the hydrogenation reaction zone is contained in an early feedstock -- it is the function of the content of an unstable compound thermally. Although the hydrogen halide of specific content is required all over the hydrogenation zone in order to obtain the result of this invention, the hydrogen halide of higher content or concentration should not be considered, and should not be excepted by the instruction in which it is contained in a specification. hydrogen -- the concentration of the hydrogen halide in the recycling stream of a rich gas -- desirable -- 2 Mol % - 60 mol % it is. furthermore, the mixed feedstock to a hydrogenation reaction zone -- and it is -- if it becomes -- the weight criteria of recycling \*\* -- 5 % of the weight -200 It can consider existing in the amount of weight %. Although the purpose of the whole this invention was removing a halogen by dehalogenation-ization of a halogenation organic compound, when the feedstock was thermally unstable, it was discovered that it is advantageous to expose a feedstock to a hydrogen-halide inclusion recycling stream in early stages.

[0014] It can be characterized by the dispersible catalyst composite arranged in the above-mentioned hydrogenation zone containing the metal component which was combined with the suitable heat-resistant support material which makes synthesis or natural either the origin and which has hydrogenation activity. It is not thought that the manufacturing method of exact composition and a support material is essential to this invention. Dispersible support materials are an alumina, a silica, carbon, or those mixtures. the suitable metal component which has hydrogenation activity -- Periodic Table of Elements, E.H.Sargent and Company, and 1964 the [of a periodic table which is shown]

— VIB the [ a group and ] — it is chosen out of the group containing VIII group's metal. Thus, a catalyst composite is 1 chosen out of the group of molybdenum, a tungsten, chromium, iron, cobalt, nickel, platinum, palladium, iridium, an osmium, a rhodium, rutheniums, and those mixtures. The metal component beyond a seed can be included. The concentration of a metal component [ activity / as a catalyst ] is the physics of a specific metal mainly and a specific hydrocarbon system feedstock, and/. Or it is dependent on a chemistry property. The [ first example, ] — VIB a group's metal component — general — 1 – 20 % of the weight the amount of a domain — existing — an iron-group metal — 0.2 – 10 % of the weight although it exists in an amount — the VIII group's noble metals — desirable — 0.1–5 It exists in the amount of weight %. These all are calculated as if these components exist in the state of the element in the catalyst composite. A hydrogenation-catalyst composite is 1. It is considered further that the next component beyond a seed may be included. : Caesium, a francium, a lithium, a potassium, a rubidium, sodium, copper, gold, silver, cadmium, mercury, and zinc. A desirable hydrogenation catalyst contains an alumina and palladium.

[0015] at least 1 produced from the hydrogenation zone by this invention the hydrocarbon system effluent containing the hydrogen halide of a seed is cooled — having — and vapor/the hydrogen which is introduced into a liquid separator and contains a hydrogen halide — the stream of the liquid containing the recycling stream, the hydrogenated hydrocarbon system compound, and hydrogen halide of a rich gas is produced hydrogen — 1 used in order to adjust the amount of the hydrogen halide recycled in the recycling stream of a rich gas. The amount of cooling which performs technique of \*\* to an operating pressure and an effluent, and vapor [ as the result ]/It is choosing the operating temperature of a liquid separator. By this invention, it is vapor/. A liquid separator is -70 \*\*F (-57 \*\*)-60 degrees F (16 degrees C). It sets to temperature and is 400psig (2.76MPa gage) – 1800psig (12.4MPa gage). It can consider being operated by the pressure. It dissociates at the further desirable process and the liquid stream which may have had the hydrogenated hydrocarbon system compound and the hydrogen halide contained produces the liquid stream containing the hydrocarbon system compound and the unreacted organic compound which were hydrogenated with the acid-anhydride stream containing a hydrogen halide. After that, it dissociates and this obtained liquid produces the hydrogenated hydrocarbon system stream to which the content of the unreacted halogenation organic compound introduced into a hydrogenation reaction zone and a halogen decreased. 1 of this invention A hydrogen-halide compound is carried out in this way, and are collected as an acid-anhydride product by the desirable mode of \*\*. This enables recovery subsequently performed and use of a desirable valuable hydrogen-halide compound.

[0016] As mentioned above, the hydrogenated hydrocarbon system effluent which was produced from the hydrogenation reaction zone They are [ desirable / a hydrogenation reaction and ] essentially a pressure and the same -70 \*\*F (-57 \*\*)-60 degrees (16 \*\*). In the separated zone maintained by the temperature of a domain the hydrogen containing a hydrogen-halide compound — the hydrogen which is separated so that the hydrocarbon system stream of a rich gas phase and a liquid may be produced, and melted the hydrocarbon system stream of a liquid as a result, and the melted hydrogen halide — and it exists — if it becomes, low molecular weight is usually alike and a gaseous hydrocarbon is included. The hydrogenated liquid phase containing a hydrogen chloride is separated by this invention so that an anhydrous hydrogen-halide stream may be produced by stripping, Flushing, or separation like rectification. A hydrogen-halide stream arises in this way, and after taking out from a process, the obtained hydrocarbon system stream is separated so that the hydrocarbon system stream which mainly contains the hydrogenated hydrocarbon system compound, and the stream which mainly contains a halogenation organic compound may be produced. After that, if it is a request, it will be recycled by the hydrogenation inversion zone and will deal in the latter. You may perform such a separation by any convenient technique which is stripping, Flushing, or rectification.

[0017] In drawing, the technique of this invention is illustrated by the means of a brief flow diagram. Since it was not essential to understanding of the technique included, the total of a reaction zone and a dryer container, a pump, a measuring instrument, the heat exchange and the heat recovery circuit, the compressor, and a detail like the same hardware were omitted. Use of such various add-on is fully this contractor's control within the limits.

[0018] the hydrogen containing the hydrogen-halide compound which the organic feed stream which contains an unstable compound and a halogen component thermally is introduced into a process through a conduit 1 with reference to a drawing, is offered through a conduit 7, and is indicated below — the recycling stream of a rich gas is contacted the hydrogen containing the organic feed stream which contains an unstable compound thermally, and a hydrogen-halide compound — a rich gas recycling stream and the organic recycling stream which is not converted given in the following introduced through a conduit 14 ] are introduced into the hydrogenation reaction zone 2. It is taken out from the hydrogenation reaction zone 2 through a conduit 3, and is cooled with a heat exchanger 4, and the obtained hydrocarbon system stream which was hydrogenated is introduced into a vapor / liquid separator through a conduit 5. the hydrogen containing a hydrogen halide — the stream of a rich gas is taken out from the vapor liquid separator 6 through a conduit 7, and is recycled by the above like a publication since hydrogen is lost in a process by consuming the thing which a part of hydrogen melts into the hydrocarbon of an outlet liquid, and hydrogen between hydrogenation reactions — the makeup hydrogen gas from the suitable source of the exterior, for example, a catalyst reforming unit, and a hydrogen plant — hydrogen — it is required to compensate a rich gas stream. Makeup hydrogen gas may be introduced in a system in all the convenient and suitable points that are not shown in a drawing. The hydrocarbon system stream which contains hydrogen and a hydrogen halide with a solution and by which the liquid was hydrogenated is taken out from a vapor / liquid separator 6, and is introduced into the rectification zone 9 through a conduit 8. The product stream containing a hydrogen halide is taken out from the rectification zone 9 through a conduit 10, and are collected in the type of an acid anhydride. The hydrogenated hydrocarbon system stream which can distill a liquid is taken out from the rectification zone 9 through a conduit 11, and is introduced into the rectification zone 12. Through a conduit 13, the product stream containing the hydrocarbon system compound with which halogen content decreased is taken out from the rectification zone 12, and are collected. The stream of the liquid containing a non-converted organic compound is taken out from the rectification zone 12 through a conduit 14, and is recycled by the hydrogenation reaction zone 2 through a conduit 14 like the above-mentioned publication.

[0019] The following example is shown in order to illustrate the technique of this invention further and to compare it, and the advantage acquired by using it when manufacturing the hydrocarbon system stream hydrogenated from the organic feedstock which contains an unstable compound and a halogen component thermally is shown. Example 1 is the control experiment which used the oil feedstock without hydrogen-halide recycling. Example 2 is another control experiment which used without hydrogen-halide recycling the non-oil feedstock which has

the rmal-instability nature.

[0020] The example of one example is 70%. A dichloropropane and 30% The technique for inversion of the feedstock containing dichloropropene is illustrated. It is a dechlorination catalyst top containing palladium and an alumina 0.6. With weight time space velocity (WHSV) 750psig (5.2MPa gage). By the pressure, by the hydrogen circulation velocity of the 91,000 standard foot<sup>3</sup>/a barr<sup>1</sup> (SCFB) (15,333Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) It is abbreviation 140 \*\*F (60 degrees C) without recycling of a hydrogen-halide compound. It passed with the degree of mean catalyst floor temperature. The reactor of which scale start at the plugging with the sediment of a coal property object by the polymerization of an oil after operation of about 42 hours.

[0021] The example of two examples is Table 1. The technique for inversion of the feedstock which has the shown property is shown. here a feedstock It is a dechlorination catalyst top containing palladium and an alumina 0.6. With weight time space velocity (WHSV) At the pressure of 750psig (5.2MPa gage), it is the gas circulation velocity (it is > 80 mol % of hydrogen) of 55,000SCFB (9,268Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>). 0 HCl of mol % it is -- and the remainder is a propane it is -- and 248 \*\*F (120 \*\*) - 320 \*\*F (160 \*\*) It passed with the degree of mean catalyst floor temperature of a domain. About 162 Operation was stopped after operation of time and the catalyst was analyzed about Cork and the coal property object component. Setting to a top of a catalyst bed, a catalyst is 5.63 % of the weight. Setting to the bottom of a catalyst bed including a coal property sediment, a catalyst is 2.65 % of the weight. The coal property sediment was included.

[0022]

table 1 [ ] A feedstock analysis component Weight % 1, 2-dichloropropane 77.0 epichlorohydrin 4.12-methyl-2-Penten-1,7-trichloropropanes 0.9 dichloro propyl ether isomer (Isomers) Chlorinated hydrocarbon which is not identified 10.6 times 4.7 minor constituents 1.0 olefin kind 0 [0023] The example of three examples is 1 of this invention. It is carried out by the mode of \*\* and the recycling stream of a hydrogen halide reduces a coal property object or the Cork sediment. 91.9 % of the weight A dichloropropane and 7.5 the feedstock containing the dichloropropene of weight % -- 0.3 WHSV -- it is -- 750psig (5.2MPa gage) an operating pressure -- it is -- 45,000SCFB (7,583Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) a hydrogen circulation velocity -- it is -- about [ and ] -- 311 \*\*F (155 \*\*) With the degree of mean catalyst floor temperature, it was contacted for the dechlorination catalyst containing palladium and an alumina. The hydrogen chloride produced in the dechlorination reaction is 31 mol % in recycle gas. It was recycled by the average. Although it was thought that operation was good, it stopped after [ in a stable performance ] 1350 hours, and the catalyst was analyzed about Cork or the coal property object component. The catalyst of a top of a catalyst bed is 2.93 % of the weight. A coal property sediment is included and, on the other hand, the catalyst of the bottom of a catalyst bed is 0.14 % of the weight. Only the coal property sediment was included. These results show suppression of deposition of the coal property object on a catalyst between recycling of a hydrogen chloride.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the easy process-flow diagram of the desirable mode of this invention.

[Description of Notations]

- 1 -- Organic feed stream conduit
- 2 -- Hydrogenation reaction zone
- 4 -- Heat exchanger
- 6 -- Vapor liquid separator
- 9 -- Rectification zone

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-143479

(43)公開日 平成8年(1996)6月4日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 7 B 31/00

識別記号 庁内整理番号  
7419-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平6-286342

(22)出願日 平成6年(1994)11月21日

(71)出願人 590000020

ザ ダウ ケミカル カンパニー  
THE DOW CHEMICAL COMPANY

アメリカ合衆国、ミシガン 48640、ミッドランド、アボット ロード、ダウ センター 2030

(72)発明者 エーベルハルト エル. ドレハー  
ドイツ連邦共和国、21682、シュターデ、レーンネバイバーク 2

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

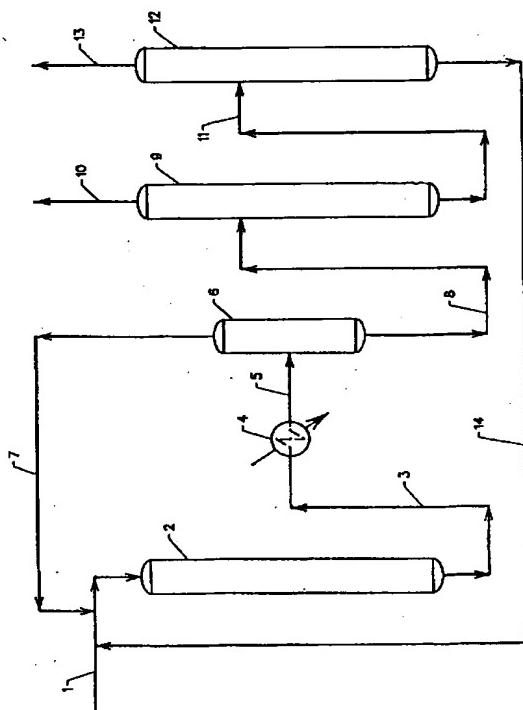
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン系化合物及びハロゲン成分を含む有機フィードストックを水素化処理する方法

(57)【要約】

【目的】 オレフィン系化合物及びハロゲン成分を含む有機フィードストックを水素化処理する方法を提供する。

【構成】 本発明の方法は熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む有機ストリームを水素化処理する一方で、熱的に不安定な化合物の熱分解を最小にし、そして水素化触媒の活性を安定化させる方法を特徴とし、有機フィードと水素及びハロゲン化水素を含む気体リサイクルストリームを、水素化反応ゾーンにおいて水素化触媒と接触させる手段により、減じた濃度のハロゲンを有する水素化された炭化水素系ストリームとハロゲン化化合物ストリームを提供し、水素化ゾーンから得られたエフルエントはハロゲン化水素化合物を含むリサイクルストリームを生じるように分離される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む有機フィードストックを水素化処理する方法であつて、前記の熱的に不安定な化合物の熱分解を最小にし、そして、水素化処理触媒の活性を安定化させながら行われ、前記方法は、(a) 熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む前記有機ストリーム、及び、水素及びハロゲン化水素化合物を含む気体のリサイクルストリームを水素化反応ゾーンにおいて水素化触媒と接触させることであり、前記有機ストリームの水素含有率を増加させて、そして、ハロゲン化水素化合物を生じるような水素化反応条件で行う、(b) 前記水素化反応ゾーンから生じたエフルエントの少なくとも一部分を凝縮させて、水素及びハロゲン化水素化合物を含む気体ストリームと炭化水素系化合物を含む液体ストリームを製造すること、(c) 工程(b)で回収した水素及びハロゲン化水素化合物を含む前記気体ストリームの少なくとも一部分を工程(a)における水素化反応ゾーンにリサイクルすること、及び、(d) 炭化水素系化合物を含み、且つ、ハロゲン成分の含有率が低いストリームを回収すること、の工程を含む方法。

【請求項2】 前記有機フィードストックが1分子当たり1～20個の炭素原子を有する化合物を含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記有機フィードストックが熱的に不安定な成分をオレフィンもしくはヘテロ原子化合物の形で含む請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記有機フィードが塩素、フッ素、臭素又はヨウ素を含む請求項1に記載の方法。

【請求項5】 水素及びハロゲン化水素を含む前記気体リサイクルストリームが2～60モル%のハロゲン化水素を含む請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記ハロゲン化水素が少なくとも前記の熱的に不安定な化合物の熱分解を最小にするために充分な量で存在する請求項5に記載の方法。

【請求項7】 前記水素化触媒が耐熱性の無機酸化物の担体上に第VIII族金属を含む請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記水素化触媒がパラジウム及びアルミニウムを含む請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記水素化反応ゾーンが10℃～454℃の温度、0.7 MPaゲージ～12.4 MPaゲージの圧力、33.7 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>～25,274 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の水素循環速度及び前記水素化反応ゾーンへのフィードストックを基準に5～200重量%のハロゲン化水素リサイクルのリサイクル速度を含む水素化反応条件で運転される請求項1に記載の方法。

【請求項10】 アリクロリド、エチレンジクロリド、トリクロロエチレン、エピクロロヒドリン又はペルクロロエチレンの精留塔ボトム；ビニルクロリドモノマ

ーの製造から生じる副生成物、ポリ塩素化ビフェニルを含む使用済み誘電性流体、ハロゲン化ベンゼン、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、ハロゲン化アルコール、ハロゲン化エーテル、クロロフルオロカーボン又はそれらの混合物を含む請求項1に記載の方法。

【請求項11】 工程(c)でリサイクルされない工程

(b) の気体ストリームの一部分から塩化水素を酸無水物の形で回収する工程を更に含む請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明の関連する技術分野は、ハロゲン部分が減少した濃度を有する炭化水素系化合物を製造するための、熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む有機フィードの転化である。

【0002】石油、化学及び石油化学産業で出てくる廃棄物及び副生成物の転化又は処理の需要は常に存在する。より詳細には、これらの副生成物は、例えば、エピクロロヒドリン、プロピレンオキシド及びビニルクロリドモノマーの製造におけるオレフィンの塩素化に由来する。このようなストリームにおいて、支配的な種はハロゲン化アルカンであることが一般的であるが、加えて、幾つかの場合には、加工の間に重合したり、又は、分解しうる、より高い反応性の種、例えば、オレフィン及び他の熱的に不安定な化合物が存在し、それにより、反応器及び関連する配管のラグティングをもたらす。この重合又は分解過程は炭質堆積物の形成及び結果的に転化触媒の奪活性をもたらす主要な機構である。ハロゲン成分、オレフィン及び他のヘテロ原子化合物を含む廃棄物ストリームを処理するために使用されていた従来の技術はしばしば環境上問題があり、又は違法になり、そして、一般に常に高価であった。塩素化有機化合物の処理及びリサイクルに対する環境上の重要度は増加して、所望でなくなったときにこれらの生成物を転化する必要性が増加した。それ故、当業者は、このようなフィードストックを転化して、使用され又はリサイクルされうるハロゲンの減じた濃度を有する炭化水素系ストリームを提供するために利用可能な技術を見いだそうとしてきた。以前に使用してきた技術は燃焼及び投棄を含み、それらは潜在的な公害の問題に加え、価値ある炭化水素系物質及び生じるハロゲン化合物を回収し損なう。

【0.003】本発明は熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む有機フィードストックを水素化処理する方法を提供し、前記方法は、有機フィードと水素及びハロゲン化水素を含む気体リサイクルストリームを、水素化反応ゾーンにおいて水素化触媒と接触させる手段により、減じた濃度のハロゲンを有する水素化された炭化水素系ストリームとハロゲン化化合物ストリームを提供する。水素化ゾーンから得られたエフルエントはハロゲン化水素化合物を含むリサイクルストリームを生じるように分離される。向上した方法の重要な要素は加工プラン

トにおいて重合化オレフィン及び分解された化合物の生成を減じ、水素化触媒上でのコーク生成又は炭質物の堆積を減じ、より長い運転時間を達成することができ、そして1パス当たりのより高い転化を達成することができる。これらの運転上の利点に加えて、水素化された炭化水素系化合物及びハロゲン化水素化合物を含む価値ある生成物が生じると同時に、望ましくない副生成物又は廃棄物を転化して、それにより潜在的な公害問題を解決する。特に、ハロゲン化合物水素のリサイクルはラジカル重合反応を抑制し、又は減じ、そしてヒートシンクとして作用して、発熱により生じる反応器の温度増加を抑制する。その両者はより安定な触媒性能をもたらす。

【0004】本発明の1つの基本的な態様は、熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む有機ストリームを水素化処理する一方で、熱的に不安定な化合物の熱分解を最小にし、そして水素化触媒の活性を安定化させる方法を特徴とすることができる、その方法は次の工程：(a)有機フィードストックの水素含有率を増加させ、そしてハロゲン化水素化合物を生じる反応条件において、熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む有機ストリーム及び水素及びハロゲン化水素化合物を含む気体リサイクルストリームを水素化触媒と水素化反応ゾーンにおいて接触させること；(b)水素及びハロゲン化水素化合物を含む気体ストリーム及び炭化水素系化合物を含む液体ストリームを生じるように、水素化反応ゾーンから生じるエフルエントの少なくとも1部分を凝縮させること；(c)工程(b)において回収した水素及びハロゲン化水素化合物を含む気体ストリームの少なくとも1部分を工程(a)における水素化反応ゾーンにリサイクルさせること；及び(d)炭化水素系化合物を含み、そして減じた含有率のハロゲン成分を有するストリームを回収すること、を含む。好ましい更なる工程は、工程(c)においてリサイクルされない気体ストリームの1部分から酸無水物ストリーム中のハロゲン化水素を回収することを含む。

【0005】本発明の他の態様は、好ましいフィードストック、水素化触媒及び運転条件のような他の更なる詳細を含み、それら全ては、次の本発明のこれらの各議論において以下に開示される。

【0006】本発明は、熱的に不安定な化合物の熱分解及び重合を最小にし、そしてそれにより水素化処理触媒の活性を安定化させながら、熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む有機フィードストックを水素化処理するための向上した統合された方法を提供する。ハロゲン成分を含む有機ストックを転化させることができる技術、特に、更に熱的に不安定な化合物を含むこのようなストリームを加工することができる方法の需要が安定して伸びている。本発明により、ハロゲン化水素化合物が水素化反応ゾーンにリサイクルされるならば、高度に向上した方法が達成されることが意外にも発見された。熱的に不安定な化合物を含むハロゲン化有機化合物の多く

が本発明の方法においてフィードストリームとなる可能性がある。本発明の方法による処理に適切であるハロゲン化有機化合物を含む有機ストリームの例は誘電性流体、圧媒油、伝熱流体、使用済み潤滑油、使用済み切削油、使用済み溶剤、ハロゲン化炭化水素系副生成物、ポリ塩素化ビフェニル(PCB)で汚染された油、ハロゲン化された廃棄物、ビニルクロリドモノマー、プロピレンオキシド、アリルクロリド、エピクロロヒドリン及び他のハロゲン化中間体及び最終製品の製造から生じた副生成物、石油化学副生成物、及び他のハロゲン化炭化水素系の産業廃棄物である。しばしば、特定の場所で、2種以上のハロゲン化有機ストリームは存在し、更なる処理が必要である。ハロゲン化有機化合物は水素をも含むことができ、そして、それ故、炭化水素系化合物と呼ばれる。

【0007】本発明の方法は、フィードストックが、高温に上げたときに重合し、又はコークもしくは炭質物の堆積物を生成する傾向を顕著に有する熱的に不安定な化合物を含む場合に最も有利に使用される。以前には、熱的に不安定な化合物による所望されない反応は、運転プラントにおいて運転上の問題を引き起こすために、このようなストリームを処理する試みに多大な困難を与えた。制限することは意図しないが、フィードストックの熱的に不安定な化合物が高温であるときにハロゲン化水素化合物を存在させることにより、以前の運転上の問題は予防されることが信じられている。

【0008】本発明により、ハロゲン化有機フィードは好ましくは重量基準で500ppmより少量の水又は水の前駆体を含む。水の前駆体の例は酸素化された化合物であり、それは水素化条件にさらされたときに水素化化合物及び水に転化される。本発明の1つの好ましい態様において、得られたハロゲン化水素は便利には無水ハロゲン化水素ストリームとして回収される。ここで、使用されるときに、「ハロゲン化水素を含有する酸無水物水素」という用語は重量基準で50ppmより少量の水を有するストリームという意味を含む。

【0009】好ましいフィードストックはアリルクロリドの製造から生じる精留塔ボトムエチレンジクロリドの製造から生じる精留塔ボトム、ビニルクロリドモノマーの製造から生じる副生成物、トリクロロエチレンもしくはペルクロロエチレンの製造から生じる精留塔ボトム、ポリ塩素化ビフェニル(PCB)を含む使用済み誘電性流体もしくはハロゲン化ベンゼンの使用済み溶剤、エピクロロヒドリンの製造における精製塔から生じる精留ボトム、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、ハロゲン化アルコール、ハロゲン化エーテル、クロロフルオロカーボン又はそれらの混合物を含む。

【0010】本発明においてフィードストックとして考えられるハロゲン化有機化合物は塩素、臭素、フッ素又はヨウ素を含んでよい。好ましいハロゲン化合物は塩素

又はフッ素を含む。更に、ハロゲン化有機化合物は好ましくは1分子当たり1～20個の炭素原子を含む。

【0011】本発明により、ハロゲン化有機化合物を含むフィードストックは、ハロゲン化水素を含む水素リッチの気体のリサイクルストリーム、及び、任意に未反応のハロゲン化有機化合物を含むリサイクルストリームとの混合物として、触媒水素化ゾーンに導入される。触媒水素化ゾーンは水素化触媒を含み、且つ、水素化条件に維持されている。この触媒水素化ゾーンは固定床、沸騰床又は流動触媒床を含みうる。更に、水素化反応ゾーンは種々の条件で運転される多重触媒床からなってよい。この反応ゾーンは、好ましくは、そこに導入されるハロゲン化有機化合物を脱ハロゲン化するように選択された条件に維持される。触媒水素化ゾーンは好ましくは、大気圧～2000psig(13.8MPaゲージ)の加圧下に、より好ましくは100psig(0.7MPaゲージ)～約1800psig(12.4MPaゲージ)の圧力下に維持される。適切には、このような反応は、混合フィードストリーム中に含まれるハロゲン化有機化合物の濃度を減じ、又は除去し、そして結果としてストリームの水素含有率を増加させるために所望の脱ハロゲン化転化を行うように選択された、50°F(10°C)～850°F(454°C)の範囲の最大の触媒床温度で行われる。本発明により、所望の水素化転化は、例えば、脱ハロゲン化及びハイドロクラッキングを含む。更に、水素化ゾーンから生じたエフルエントは好ましくは、他のあらゆる更なる加工工程に有害でありうるオレフィン系化合物又は他の熱的に不安定な化合物を本質的に含まない。更なる好ましい運転条件は0.05hr<sup>-1</sup>～20hr<sup>-1</sup>の範囲の液時間空間速度及び200標準フィート<sup>3</sup>/バーレル(SCFB)(33.7Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)～150,000SCFB(25,274Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)、好ましくは200 SCFB(33.7Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)～100,000SCFB(16,850Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)の水素循環速度を含む。

【0012】本発明で使用されるときに、「水素化処理」又は「水素化」という用語は、水素含有率が、例えば、オレフィンの飽和、ジオレフィンの飽和、脱硫、脱窒素又は脱ハロゲン化のいずれにより達成されるかに関係なく、有機反応体が水素含有率を増加させる反応を含むことを広く意味する。

【0013】上記の運転条件に加えて、本発明において、フレッシュフィードストック中に含まれるオレフィン系化合物の重合又は他の熱的に不安定な化合物の分解を最小にするという意外な結果を達成するために、水素リッチな気体のリサイクルストリームとともにハロゲン化水素がリサイクルされることが重要である。水素化反応ゾーンにリサイクルされるハロゲン化水素の含有率は初期のフィードストックに含まれる熱的に不安定な化合物の含有率の関数である。本発明の結果を得るために水素化ゾーン中で特定の含有率のハロゲン化水素は必要であるが、より高い含有率又は濃度のハロゲン化水素は考えられ、そして、明細書中の含まれる教示により除外

されるべきでない。水素リッチの気体のリサイクルストリーム中のハロゲン化水素の濃度は好ましくは2モル%～60モル%である。更に、水素化反応ゾーンへの混合フィードストック及びあるならばリサイクル、の重量基準で5重量%～200重量%の量で存在することが考えられる。本発明の全体の目的はハロゲン化有機化合物の脱ハロゲン化によりハロゲンを除去することであるが、フィードストックが熱的に不安定であるときには、初期にフィードストックをハロゲン化水素含有リサイクルストリームにさらすことが有利であることが発見された。

【0014】上記の水素化ゾーン内に配置される好ましい触媒複合材は、合成又は天然のいずれかを起源とする適切な耐熱性担体材料と組み合わせた、水素化活性を有する金属成分を含むことを特徴とすることができる。正確な組成及び担体材料の製造法は本発明に本質的であると考えられない。好ましい担体材料は、アルミナ、シリカ、カーボンまたはそれらの混合物である。水素化活性を有する適切な金属成分は、Periodic Table of Elements, E.H. Sargent and Company, 1964に示されるような周期表の第VIB族及び第VIII族の金属を含む群より選ばれたものである。このように、触媒複合材は、モリブデン、タンクスチタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、白金、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ロジウム、ルテニウム及びそれらの混合物の群から選ばれた1種以上の金属成分を含むことができる。触媒として活性な金属成分の濃度は主として特定の金属並びに特定の炭化水素系フィードストックの物理及び/又は化学特性に依存する。例えば、第VIB族の金属成分は一般に1～20重量%の範囲の量で存在し、鉄族金属は0.2～10重量%の量で存在するが、第VIII族の貴金属は好ましくは0.1～5重量%の量で存在する。これらの全ては、これらの成分が触媒複合材中に元素状態で存在するかのように計算される。水素化触媒複合材は1種以上の次の成分を含んでよいことが更に考えられる：セシウム、フランシウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、ナトリウム、銅、金、銀、カドミウム、水銀及び亜鉛。好ましい水素化触媒はアルミナ及びパラジウムを含む。

【0015】本発明により、水素化ゾーンから生じた、少なくとも1種のハロゲン化水素を含む炭化水素系エフルエントは冷却され、そして、ペーパー/リキッドセパレーターに導入され、ハロゲン化水素を含む水素リッチの気体のリサイクルストリーム及び、水素化された炭化水素系化合物及びハロゲン化水素を含む液体のストリームを生じる。水素リッチの気体のリサイクルストリーム中でリサイクルされるハロゲン化水素の量を調節するために使用される1つの技術は、運転圧力及びエフルエントに行う冷却量、そしてその結果としてのペーパー/リキッドセパレーターの運転温度を選択することである。本発明により、ペーパー/リキッドセパレーターは-70°F(-57°C)～60°F(16°C)の温度において、400psig

(2.76MPaゲージ) ~1800psig(12.4MPaゲージ) の圧力で運転されることが考えられる。水素化された炭化水素系化合物とハロゲン化水素を含む得られた液体ストリームは好ましい更なる工程で分離されて、ハロゲン化水素を含む酸無水物ストリームと水素化された炭化水素系化合物及び未反応の有機化合物を含む液体ストリームを生じる。この得られた液体は、その後、分離されて、水素化反応ゾーンに導入される未反応のハロゲン化有機化合物とハロゲンの含有率が減少した水素化された炭化水素系ストリームを生じる。本発明の1つの好ましい態様により、ハロゲン化水素化合物はこのようにして酸無水物製品として回収される。このことは次いで行う回収、及び望ましく価値あるハロゲン化水素化合物の使用を可能にする。

【0016】上記のように、水素化反応ゾーンから生じた水素化された炭化水素系エフルエントは、好ましくは、水素化反応と本質的に同一の圧力及び-70°F(-57°C) ~60°(16°C) の範囲の温度に維持された分離ゾーンにおいて、ハロゲン化水素化合物を含む水素リッチの気体相と液体の炭化水素系ストリームを生じるように分離され、そして、結果的に、液体の炭化水素系ストリームは、溶解した水素、溶解したハロゲン化水素及び、存在するならば、低分子量の通常に気体の炭化水素を含む。本発明により、塩化水素を含む水素化された液体相は、例えば、ストリッピング、フラッシング又は精留のような分離により無水ハロゲン化水素ストリームを生じるように分離される。ハロゲン化水素ストリームがこのように生じ、そしてプロセスから取り出された後、得られた炭化水素系ストリームは水素化された炭化水素系化合物を主として含む炭化水素系ストリームとハロゲン化有機化合物を主として含むストリームを生じるように分離される。後者は、その後、所望ならば水素化転化ゾーンにリサイクルされうる。このような分離は、例えば、ストリッピング、フラッシング又は精留のようないかなる便利な方法によって行っててもよい。

【0017】図において、本発明の方法は簡潔なフローダイアグラムの手段により例示される。反応ゾーン及びドライヤー容器の総数、ポンプ、計器、熱交換及び熱回收回路、コンプレッサー及び同様のハードウェアのような詳細は含まれる技術の理解に本質的ではないので省略した。このような種々の付属物の使用は充分に当業者の掌握範囲内である。

【0018】図面を参照して、熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む有機フィードストリームは導管1を通してプロセス中に導入され、そして、導管7を通して提供され、そして下記に記載されるハロゲン化水素化合物を含む水素リッチの気体のリサイクルストリームと接触する。熱的に不安定な化合物を含む有機フィードストリーム、ハロゲン化水素化合物を含む水素リッチな気体リサイクルストリーム及び、導管14を通して導入さ

れる下記に記載の未転化の有機リサイクルストリームは水素化反応ゾーン2に導入される。得られた水素化された炭化水素系ストリームは導管3を通して水素化反応ゾーン2から取り出され、熱交換器4で冷却され、そして導管5を通してベーパー／リキッドセパレーター中に導入される。ハロゲン化水素を含む水素リッチの気体のストリームは導管7を通してベーパー／リキッドセパレーター6から取り出され、上記に記載のようにリサイクルされる。水素の一部分が出口液体の炭化水素中に溶解すること及び水素が水素化反応の間に消費されることにより、水素はプロセス中で損失されるので、適切な外部源、例えば、触媒改質ユニット又は水素プラントからのメークアップ水素ガスにより水素リッチの気体ストリームを補うことが必要である。メークアップ水素ガスは、図面に示されていないあらゆる便利で適切なポイントにおいて系内に導入されてよい。溶液で水素及びハロゲン化水素を含む、液体の水素化された炭化水素系ストリームは、ベーパー／リキッドセパレーター6から取り出され、そして導管8を通して精留ゾーン9に導入される。ハロゲン化水素を含む製品ストリームは導管10を通して精留ゾーン9から取り出され、そして酸無水物の形で回収される。液体の蒸留可能な水素化された炭化水素系ストリームは導管11を通して精留ゾーン9から取り出され、そして精留ゾーン12に導入される。ハロゲン含有率が減少した炭化水素系化合物を含む製品ストリームは導管13を通して精留ゾーン12から取り出され、そして回収される。未転化の有機化合物を含む液体のストリームは導管14を通して精留ゾーン12から取り出され、そして、上記の記載のように導管14を通して水素化反応ゾーン2にリサイクルされる。

【0019】次の実施例は本発明の方法を更に例示し、比較する目的で示され、そして、熱的に不安定な化合物及びハロゲン成分を含む有機フィードストックから水素化された炭化水素系ストリームを製造するときにそれを使用することにより得られる利点を示す。例1はハロゲン化水素リサイクルなしでオレフィンフィードストックを使用した対照実験である。例2はハロゲン化水素リサイクルなしで、熱的不安定性を有する非オレフィンフィードストックを使用したもう一つの対照実験である。

#### 【0020】例1

本例は70% ジクロロプロパン及び30% ジクロロプロペンを含むフィードストックの転化のための方法を例示し、ここで、フィードストックは、パラジウム及びアルミニナを含む脱塩素化触媒上を、0.6 の重量時間空間速度(WHS V)で、750psig(5.2MPaゲージ) の圧力で、91,000標準フィート<sup>3</sup>/パレル(SCFB)(15,333Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) の水素循環速度で、ハロゲン化水素化合物のリサイクルなしで、そして約140°F(60°C) の平均触媒床温度で通過された。約42 時間の運転後、ベンチスケールの反応器はオレフィンの重合により炭質物の堆積物でブレギングを起こした。

## 【0021】例2

本例は表1に示す特性を有するフィードストックの転化のための方法を示し、ここで、フィードストックは、パラジウム及びアルミナを含む脱塩素化触媒上を、0.6の重量時間空間速度(WHSV)で、750psig(5.2MPaゲージ)の圧力で、55,000SCFB( $9,268\text{Nm}^3/\text{m}^3$ )のガス循環速度(0.8モル%の水素であり、

部がプロパンである)で、そして $248^\circ\text{F}$ ( $120^\circ\text{C}$ )~ $320^\circ\text{F}$ ( $160^\circ\text{C}$ )の範囲の平均触媒床温度で通過された。約162時間の運転後、運転を止め、コーク及び炭質物成分に関して触媒を分析した。触媒床のトップにおいて触媒は5.63重量%の炭質堆積物を含み、触媒床のボトムにおいて触媒は2.65重量%の炭質堆積物を含んだ。

## 【0022】

表1  
フィードストック分析

成分	重量%
1, 2-ジクロロプロパン	77.0
エピクロロヒドリン	4.1
2-メチル-2-ペンテノール	1.7
トリクロロプロパン	0.9
ジクロロプロピルエーテル異性体(Isomers)	10.6
同定されない塩素化炭化水素	4.7
微量成分	1.0
オレフィン種	0

## 【0023】例3

本例は本発明の1つの態様により行われ、ハロゲン化水素のリサイクルストリームは炭質物又はコーク堆積物を減じる。91.9重量%のジクロロプロパン及び7.5重量%のジクロロプロペンを含むフィードストックは、0.3のWHSVで、750psig(5.2MPaゲージ)の運転圧力で、45,000SCFB( $7,583\text{Nm}^3/\text{m}^3$ )の水素循環速度で、そして約 $311^\circ\text{F}$ ( $155^\circ\text{C}$ )の平均触媒床温度で、パラジウム及びアルミナを含む脱塩素化触媒と接触させられた。脱塩素化反応において生じた塩化水素はリサイクルガス中に31モル%の平均値でリサイクルされた。運転は良好であると考えられたが、安定な性能での1350時間の後に止めて、触媒をコーク又は炭質物成分に関して分析した。触媒床のト

ップの触媒は2.93重量%の炭質堆積物を含み、一方、触媒床のボトムの触媒は0.14重量%の炭質堆積物しか含まれなかった。これらの結果は塩化水素のリサイクルの間では触媒上の炭質物の堆積の抑制を示す。

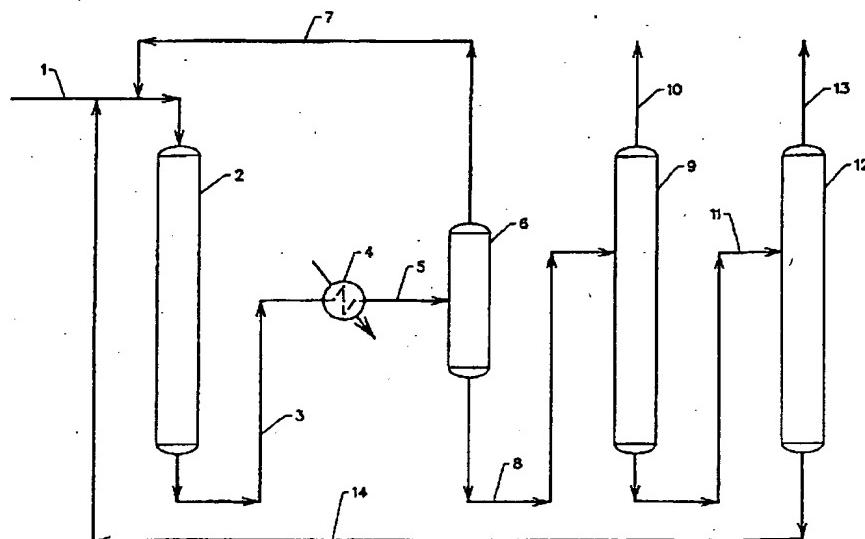
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい態様の簡単なプロセスフローダイアグラムである。

## 【符号の説明】

- 1 …有機フィードストリーム導管
- 2 …水素化反応ゾーン
- 4 …熱交換器
- 6 …ベーパーリキッドセパレーター
- 9 …精留ゾーン

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ツェリオ ルーメ ペライラ  
ドイツ連邦共和国, シュターデ, ナフティ  
ガレンベーケ 22

(72)発明者 バルバラ ベーハイマー  
ドイツ連邦共和国, 21682, シュターデ,  
ザルツシュトラーセ 18